



特 許 願

(A)

昭和49年 2月26日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

① 日本国特許庁

公開特許公報

1 発明の名称

排ガス浄化用ヘニカム

2 発明者

住所(居所) 神奈川県横浜市旭区中沢町93-21

氏名 松元 邦治 (ほか4名)

3 特許出願人

住所(居所) 東京都千代田区丸の内二丁目4番4号

名称(氏名) (004) 旭硝子株式会社

代表者 山下 秀明

4 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町6番地5号

第二岡田ビル 電話(504) 1894番

氏名 弁理士(7179) 内田 明 (ほか1名)

① 特開昭 50-114409

④ 公開日 昭50.(1975) 9. 8

② 特願昭 49-21902

② 出願日 昭49.(1974) 7. 26

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号 7305 4A

7161 41 6941 32

6518 4A

⑤ 日本分類

20(3)A/2

13(4)G/02

13(7)A/11

51 D5]

⑤ Int.Cl?

C04B 39/12

B32B 3/12

B01J 35/04

B01D 53/34

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化用ヘニカム

2. 特許請求の範囲

材質的にはジルコンを主成分としてコージエライトを重量割合で10〜30多含むジルコン-コージエライト組成のもので、かつ触媒效率が0.45以下であり、構造的には薄壁で区画形成された多数のガス流通路を有する一体型のものでかつ該ガス流通路の流通方向に垂直な面の形状は三角形として形成されたものであることを特徴とする排ガス浄化用セラミックヘニカム

3. 発明の詳細な説明

本発明は自動車などによる排気ガスを浄化するため用いられるセラミックヘニカムに関するものである。

内燃機関の排ガス中には一酸化炭素、炭化水素などの有害成分が含まれており、一般の工業

装置の排ガスとともに大気汚染の原因となっており、公害防止の観点からこれらの有害成分の無害化が必要であり、その一つとして触媒装置が最も有効なものと考えられている。

この内燃機関排ガス浄化用触媒では一般に粒状触媒と一方向又は二方向に多数のガス流通路が貫通するよう薄壁で区画形成されたヘニカム状の一体型触媒のいずれかが実用的なものとして知られており、なかでも後者は排気ガスの圧損が小さいこと、振動下での耐摩耗性が高いこと、軽量かつ小形使用しうることなどの利点をもち有価視されている。

一方これらの一体型のヘニカムはその構造上、粒状物に比べて触媒率に対する抵抗性が十分でないため材質的に触媒収容量の小さい低断面のものでも形成されねばならず、このことは必要な耐熱性の面で好ましくない利便を受けているのが実状である。

本発明はこれらの種々の観点から、耐熱性と耐熱衝撃性に優れた一体型の触媒装置用ヘニカム

△を得ることを目的として総合的に種々研究した結果見いだされたもので、その社会上、工業上の価値は多大である。

即ち本発明は、材質的にはジルコンを主成分としてコージェライトを重量割合で10～30多含むジルコン-コージェライト組成のもので、かつ熱膨張率が0.4多以下であり、構造的には薄壁で区画形成された多数のガス流通路を有する一体型のものでかつ該ガス流通路の流通方向に垂直な面の形状は三角形として形成されたものであることを特徴とする排ガス浄化用セラミックス・ヘニカムを要旨とするものである。

本発明におけるヘニカムは、従来知られている材質の適切な選択、組合せと従来知られている形状の適切な選択とこれらの両方を新規に組合せしめて、全体としてはこれまで実用的に何ら考慮され得なかつた構成としながら予選されない効果をもたらすことの解明により実用的なものとして見いだされたものである。

材質的にこれまでこの種セラミックス・ヘニカム

の組成として広く利用されているのは低膨張の材質としてのコージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)であり、或は含リチウム・アルミニウムシリケート($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)或はムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)であり、またアルミナ、マグネシウムシリケート、ジルコン、シリコンカーバイドなども使用されうる例としては知られている。

これらの材質のなかで英米に耐熱性の点でリチウム・アルミニウム・シリケートは、またコージェライト以外は膨張率が大きく本質的に熱衝撃の影響を受け得ないという点でそれぞれ自動車排ガス浄化用として不適で実用的には殆んど使用されていない。

また現在最も有用されているコージェライトにしても耐熱性の点で完全に保証されているものではなく、耐熱性という点からみれば融点以上の高温ガスが何らかの事故により発生した場合自動的に膨張しえず問題を起すことがある。この問題は材質の物理的性質からしてより融点の高いものの使用でしか解決しえないので、本

発明者らは膨張率即ち耐熱衝撃性の問題は何かの手段で解決しようという確信のもとでまず材質的には融点の高いものとしてジルコンを種々検討の結果として選択した。

ジルコンを中心として、ジルコン単独或は前記したような他の材質との組み合わせについて種々研究したところ、本発明の対象とする如き用途には材質的にやはり熱膨張率が0.4多(1000℃、以下同じ)以下得には0.4多以下でなければならぬことが分り、これにはジルコンにコージェライトを10～30多(重量多、以下同じ)配合(即ちジルコン90～70多にコージェライト10～30多)したものが耐熱性も充分で前記用途になりうるが見いだされた。即ち、コージェライトが30多以上になると耐熱性が低下し、また10多以下など膨張率が大きくなってしまうのである。

つぎにこの様な材質でもつても実際にこれからヘニカムを形成し、耐熱衝撃性の試験をしてみると満足すべき結果を得ることができなかつ

た。この点でこのジルコン-コージェライト組成は物理的性質では満足ながらも実用的ではないもののように考えられたが、これを構造的な面からの改良で補うことができないかについてさらに種々検討を加えた結果ガス流通路の形状が三角形のものとの組合せで解決しうることを可能としたものである。

発明者らによるヘニカムの構造上からの熱衝撃に対する抵抗性の検討は計算機を駆使して種々行われ、抵抗力の大小は一応ヘニカムのガス流通路の形状には関係がないが、ヘニカムの構造に亀裂(スリット)を予め設けておいた場合にはヘニカムのガス流通路の形状(いかえれば薄壁で区画形成されたガス流通路の形状)により著しく異なることとして熱衝撃の発生を最も大相するものはガス流通路の形状が三角形のものであることが見いだされた。

この様な事実の解明からジルコン-コージェライトにおける耐熱衝撃性の問題は、ヘニカムの構造を従来三角形とすることにより解決され

るのではないかとこの前提で得々試験したところ本発明の目的と効果が達成されたのである。

得々研究の結果この効果はヘニカムの周囲に予め電線を設けておかない場合にも確認され、実用的にはジルコン-コ-ジエライトの組成でかつ適宜的に形状が三角形であれば達成されることが見い出された。

これは実用的には予め電線を入れたヘニカムでなくても(勿論予め電線を形成しておくことは好ましい)使用において何らかの予め設けた電線に相当するようなひび割れがヘニカムに生じて目的の効果がもたらされるからであろうと考えられる。

本発明のセラミックスヘニカムの典型的な例を第1図及び第2図で説明すると、1はヘニカム、2は三角形のガス流通路、3はジルコン・コ-ジエライト組成からなる材質の薄壁、4は予め設けておく特好ましい電線(スリット)、5は外皮で、矢印はガスの流れる方向を示している。

形のヘニカム構造体は最便に構成されるため、セラミックス粉末としては適成により目的のジルコン-コ-ジエライト組成を形成する原料配合とすることも出来るが目的とする低膨張のものを得るにセラミックス成分としてのジルコン・コ-ジエライト以外は可及的に少ないことが望ましい。

以下本発明をさらにより具体的に説明する。
〔本発明実施例〕

合成コ-ジエライト粉末(200メッシュ以下)25重量部、ジルコン粉末(200メッシュ以下)75重量部、ポリステレン25重量部を少量の可塑剤、滑剤とともに混合し、流動性のセラミックススラリーを調整した。この調整スラリーを多数の断面三角形状のスリットを有する成形盤の間を押し出しにより通過せしめ、得られた構造体を最高温度1400℃で焼成次の如きヘニカムを得た。(第1図、第2図参照)

実施例1

・直径(D): 5.0 mm

ここでヘニカムの外形は円に限らず楕円でも或は適宜な角形でも勿論よく、またガス流通路は一方方向でなく二方向になるように流通路を交互に組合せて形成したものであつてもよい。

本発明のヘニカムは、結合剤を含むセラミックススラリーを紙などの板状媒体及び流形化した媒体に塗布し、これらを互いにヘニカム状構造を形成するように積層し、焼結することによつて製造することも出来るが、この方法は壁の厚さが不均一、流路形状を三角形にすることの困難さ、工価が複雑などで不利であるため、押し成形で製造するのが望ましい。押し成形は所定のジルコン-コ-ジエライト組成をもたらしジルコン粉末とコ-ジエライト粉末とを主成分とするセラミックス粉末を必要に応じて加える適宜な可塑剤や結合剤などとともに混合して押出される時流動化し可塑的に変形し、所定の壁を通過後は可及的に速く円直化してヘニカム状構造を維持しうることになった材料から行うことができる。この場合、得られた流路三角

・薄壁の厚み: 0.25 mm

・ガス流通路を形成する三角形の一辺の長さ: 3.0 mm

・耐火性: 1400℃

・熱膨張率(25-1000℃): 0.33%

・ヤング率: $1.55 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$

・ポアソン比: 0.25

・中心xからr離れた位置の温度分布が $T(r) = -1.69r^2 + 413 \text{ (}^\circ\text{C)}$ となる条件下で構造体に発生した最大引張応力($r = 2.5 \text{ mm}$): 110 kg/cm^2

実施例2 (実施例1のものの両面に深さ $\frac{6}{500} D$ 、長さ全長の棒を中心軸方向に等間隔で6ヶ所形成したもの)

・最大引張応力: 28 kg/cm^2

(その他の値は実施例1と同じ)

ついでこれらのヘニカムを高圧振動試験(注)にかけた結果は次の通りであつた。

結果

実施例1: 試験時間 24 hrs

試験結果 ヘヤ-状亀裂3ヶ所

あるが、割断なし

実施例2: 試験時間 24 hrs

試験結果 損傷全くなし

(注)

得られたセラミックスヘミカムを弾性部材を介して金筒管内側にセットし、この保持装置を300の圧力下に置らし、ヘミカムの内部に400℃で5分、900℃で5分(400℃で900℃になるまで5分)を1サイクルとする温度変化を与えるガスを連続的に流した。

これらの結果から明らかに正三角形構造は、溝をいれることによつて発生する最大引張応力は非常に減少せしめることが可能であり、溝なしの場合でも外周より内方にクラックが発生しても溝をいれたと同じ結果が得られ、そのクラックがさらに伸張しにくい状態となつたことを示している。

実施例3

実施例1、2にかいてジルコンとコージェライトの配合割合を種々変えて同様の構造のヘミカムを製造した。これらの耐熱性、熱膨張率、最大引張応力及び高温蠕動試験結果を示すと次の通りである。(尚、Aは実施例1に相当する溝のないもの、Bは実施例2に相当する溝のあるものをそれぞれ示す)

		耐熱性 (℃)	熱膨張率 (% Δ 1000℃)	最大引張応力 (kg/cm ²)	高温蠕動試験結果 (試験時間24hrs)
ジルコン 80% コージェライト 20%	A	1700℃以上	0.39	130	ヘヤ-クラック3ヶ所 あるも損傷無き
	B	1700℃以上	0.39	13	損傷全くなし
ジルコン 85% コージェライト 15%	A	1700℃以上	0.41	137	ヘヤ-クラック4ヶ所 あるも損傷無き
	B	1700℃以上	0.41	34	損傷全くなし
ジルコン 75% コージェライト 25% ムライト 5%	B	1700℃以上	0.42	88	損傷全くなし

以上実施例1～3の結果を総合的に判断する

とジルコン70～85%、コージェライト30～15%のものが最適である。

(検査温度で5分間保持して、軟化変形しない最高温度を示す。)

[比較例]

比較例1

同じ構造のものを種々のセラミックス粉末の組合せて製造したものの配合とそれらの耐熱性、熱膨張率、高温蠕動試験結果を次に示す。

		耐熱性 (℃)	熱膨張率 (% Δ 1000℃)	高温蠕動試験結果 (試験時間24hrs)
ジルコン 95% コージェライト 5%		1700℃以上	0.48	クラックが数ヶ所発生、 一部のクラックは中心部 まで達する。
		1550℃	0.28	損傷全くなし
ジルコン 70% ムライト 30%		1700℃以上	0.51	クラックが数ヶ所発生、 一部は深
		1350℃	0.35	損傷全くなし
ジルコン 70% β-スピネル 30%		1700℃以上	0.52	クラックが数ヶ所発生、 一部は深
		1250℃	0.35	損傷全くなし

比較例2

実施例1と同じセラミックス粉末から同様の押出し法により厚みの厚みが約0.25mmで断面形状が正方形と正六角形のヘミカム構造体A(外形:内形、直径:50%)をこの構造体Aの周面に実施例2と同様のスリットを形成した構造体Bを得た。ただし、正方形、正六角形ともに実施例1、2の正三角形のものと幾何学的表面積を等しくするために正方形のガス流路の辺を1.8mm、正六角形については1.03mmとした。

これらの構造体の前記最大引張応力及び高温蠕動試験結果を示すと次の通りであつた。

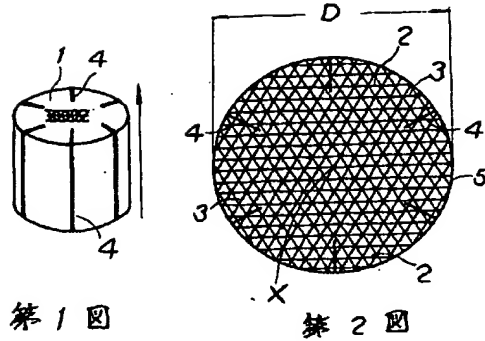
最大引張応力 (kg/cm ²)		高温蠕動試験結果 (24時間)
正 方 形 A	106	中心部に達する0.25mm1ヶ所とヘヤ-クラックが1ヶ所発生した。
正 方 形 B	78	溝部よりヘヤ-クラックが2ヶ所発生した。
正六角形 A	130	数ヶ所のクラック発生し、一部は深達した。
正六角形 B	118	同 上

これらの結果は正方形、六角形のカス通孔形状のヘニカムは、糸を入れても外周に生じる引張応力の緩和はそれほど期待できない。これはまた外周からクラックが発生した場合に、さらにそのクラックが進展しうる可能性が高いことを意味している。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明ヘニカムの斜視的説明図、第2図は第1図を平面からみたやや拡大された説明図をそれぞれ示す。

図面にて、1はヘニカム、2は三角形のカス通孔、3はシリコンコージエライト組成からなる材質の薄盤、4は予め設けておく好ましいスリットをそれぞれ示している。



第1図

第2図

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一

5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 委 任 状 1 通

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 神奈川県横浜市保土谷区新井町 5 8 3 - 4 4
氏名 加 藤 泰 三
住所 神奈川県横浜市神奈川区栗田谷 6 2
氏名 高 島 清 夫
住所 神奈川県横浜市神奈川区三枚町 5 4 5
氏名 森 下 智 弘
住所 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰 2 - 5 9 - 1
氏名 武 田 隆 一 郎

(2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町 6 番地 5 号

第二 岡 田 ビ ル

氏名 弁理士 (7284) 萩 原 亮 一